Ueber die Oxydation symmetrischer Trialkylpyridine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Sigmund Altar
aus Prag (Böhmen).

Basel 1886.

Ueber die Oxydation symmetrischer Trialkylpyridine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Sigmund Altar
aus Prag (Böhmen).

Basel 1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0106

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. **A. Hantzsch**

in Hochachtung und Dankbarkeit

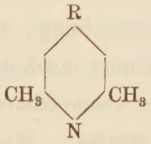
gewidmet

vom Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Ende Mai 1885 bis Ende Juli 1886 im chemisch-anal. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch meinen wärmsten Dank auszusprechen für den Beistand, den er mir während der Ausführung derselben in reichstem Mafse zu Theil werden liefs.

Vorliegende Arbeit, auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Hantzsch unternommen, hatte zum Zweck, die Oxydation von synthetischen Pyridinbasen der allgemeinen Formel:



stufenweise zu verfolgen und etwaige hierbei auftretende Regelmäfsigkeiten zu erforschen.

Bei vollständiger Oxydation der Seitenketten liefern diese Basen natürlich die α-γ-α'-Pyridintricarbonsäure, welche Voigt zuerst rein dargestellt hat *). Die Zwischenstufen dieses Processes, die bei successive erfolgender Oxydation jedenfalls auftretenden Mono- und Dicarbonsäuren, sind bisher noch nicht untersucht worden.

Wird zunächst eine Seitenkette in Carboxyl verwandelt, so könnten die dadurch gebildeten Monocarbonsäuren entweder α-α'-substituirte Isonicotinsäuren oder α-γ-substituirte Picolinsäuren darstellen.

Analog könnte die weitergehende Oxydation zu Dicarbonsäuren entweder α-alkylirte Lutidinsäuren oder γ-alkylirte Dipicolinsäuren liefern.

Wie daher für die so erhaltenen Säuren der Stellungsnachweis zu führen war, so bot sich zu gleicher Zeit bei

*) Ann. Chem. **228**, 29.

Untersuchung der Dicarbonsäuren Gelegenheit, der Frage nach der Constitution der Böttinger'schen Uvitoninsäure, einer durch Condensation von Brenztraubensäure mit alkoholischem Ammoniak gebildeten Picolindicarbonsäure, näher zu treten.

I. Monocarbonsäuren aus symmetrischen Trialkylpyridinen und Constitution derselben.

Die Oxydation derartiger Basen wurde zuerst an deren einfachstem Repräsentanten, dem symmetrischen Collidin studirt. Dasselbe wurde im Allgemeinen nach dem Verfahren von Hantzsch aus dem Hydrocollidindicarbonsäureäther erhalten, nur mit der kleinen Abweichung, dafs die Destillation des collidindicarbonsauren Kaliums mit Kalk nicht in Verbrennungsröhren, sondern in schwer schmelzbaren Retorten mit rufsender Flamme vorgenommen wurde. Man vermag so gröfsere Mengen auf einmal zu verarbeiten und erhält stets ein fast farbloses Destillat.

Voigt hatte bereits bei der Oxydation dieses Collidins zu Pyridintricarbonsäure auf die Bildung von Lutidinmonocarbonsäure, resp. Picolindicarbonsäure hingewiesen *), jedoch ohne dieselben näher zu untersuchen. Um zunächst jene Monocarbonsäure zu isoliren, wurde das Collidin in viel Wasser gelöst, mit der für Umwandlung eines Methyls in Carboxyl berechneten Menge von Chamäleonlösung versetzt, zur Herbeiführung einer möglichst glatten Oxydation zunächst in der Kälte mehrere Tage stehen gelassen und erst dann bis zur Entfärbung am Wasserbad mit aufsteigendem Kühler erwärmt. Trotzdem geht aber auch hier, wie dies schon Voigt beobachtet hat, die Oxydation nur ungleichmäfsig von Statten. Die Flüssigkeit enthält nämlich noch unverändertes Collidin, welches aus dem Filtrat vom Manganhyperoxyd mit Wasser-

*) Ann. Chem. **228**, 33.

dämpfen übergetrieben und als salzsaures Salz wiedergewonnen wurde; ein Beweis, dafs ein entsprechender Theil der Base weiter oxydirt worden war. Die mit Salzsäure stark angesäuerte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Geruches nach Salzsäure eingedampft und aus dem Rückstand durch Alkohol unter Zusatz von etwas Aether die organische Substanz vom zurückbleibenden Chlorkalium getrennt. Im Filtrat entstand beim Abdestilliren des Alkohols eine überwiegend aus Dicarbonsäure bestehende gelblichweifse Fällung, welche ebenfalls nach Möglichkeit entfernt wurde. Die Isolirung der Monocarbonsäure bereitete wegen der Leichtlöslichkeit der Säure und ihrer Salze gewisse Schwierigkeiten, die bei der aufserdem geringen Ausbeute nicht völlig überwunden werden konnten.

Man isolirt am besten zunächst das weiter unten zu besprechende Platindoppelsalz, indem man zu der concentrirten alkoholischen Lösung, welche das Chlorhydrat enthält, eine concentrirte alkoholische Lösung von Platinchlorid im Ueberschufs hinzufügt. Hierbei entsteht in allen Fällen sogleich ein gelblichweifser griesiger Niederschlag, der gleich dem ersten ebenfalls noch vorwiegend aus Dicarbonsäure, in einem speciellen Fall aus Tricarbonsäure bestand. Nach einiger Zeit krystallisiren aus dem alkoholischen Filtrat schöne rothe compacte Prismen in reichlicher Menge, welche von den erwähnten Verunreinigungen durch mehrmals wiederholtes Schlemmen mit absolutem Alkohol vollständig befreit werden können.

Nachdem die Analyse die Reinheit des Platindoppelsalzes ergeben hatte, wurde dasselbe in wässeriger Lösung unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das in Lösung gebliebene salzsaure Salz mit Silberoxyd geschüttelt, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen war und aus dem Filtrat vom Chlorsilber das noch in Lösung befindliche Silber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das schwach gelbliche Filtrat

gab beim starken Eindunsten sehr langsam und in geringer Menge kleine farblose Krystalle, welche zur Reinigung aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt 153° umkrystallisirt wurden. Die so gewonnene

Lutidinmonocarbonsäure

ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether löslich, besitzt schwach saure Reaction und intensiv bittern Geschmack. Sie ist luftbeständig, enthält jedoch zufolge der Analyse $^1/_2$ Mol. Wasser, wie dies auch Weifs für eine isomere Monocarbonsäure gefunden hat*). Die Analyse stimmte nur annähernd auf die Formel $C_5H_2N(CH_3)_2COOH + {}^1/_2 H_2O$.

0,0992 g Substanz gaben 0,2215 CO_2 und 0,0543 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9NO_2$	Gefunden
C	60,00	60,88
H	6,25	6,08.

Aus schon oben erwähnten Gründen konnte an eine vollkommene Reinigung der Säure nicht gedacht werden; am besten ist sie jedenfalls charakterisirt durch ihr auf oben angeführte Weise gewonnenes

Platindoppelsalz $(C_8H_9NO_2,HCl)_2PtCl_4 + 4\,C_2H_5OH$. — Dasselbe bildet derbe, zu Drusen vereinigte Prismen, die bei 221° schmelzen, an der Luft verwittern und dabei ihre Farbe von tiefem Roth in Orange ändern. Es bindet nämlich 4 Mol. Krystallalkohol, von denen es zwei sehr rasch an der Luft und zwei weitere beim Erhitzen auf 120° verliert. In Folge dessen konnte die Bestimmung der ersten beiden Molecule nur annähernd genau ausfallen.

I. 1,060 g Substanz gaben an der Luft und im Exsiccator 0,1285 Krystallalkohol ab.

II. 0,9315 g getrocknete Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,1072 Krystallalkohol.

III. 0,8760 g Substanz gaben an der Luft und im Exsiccator 0,1033 C_2H_5OH ab.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1308.

IV. 0,7727 g getrockneter Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0846 C_2H_5OH.

Berechnet für		Gefunden	
		Verlust an der Luft	
Verlust der ersten 2 Mol. Alkohol		I.	III.
C_2H_6O	10,28	12,12	11,78
		Verlust bei 120°	
Verlust der letzten 2 Mol. Alkohol		II.	IV.
C_2H_6O	11,45	11,50	10,81.

Alkoholfreies Platinsalz.

I. 0,1842 g Substanz gaben 0,0502 Pt.

II. 0,1434 „ „ „ 0,0387 „

III. 0,1670 „ „ „ 0,1631 CO_2, 0,0485 H_2O und 0,0454 Pt.

	Berechnet für $(C_8H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	26,98	—	—	26,62
H	2,81	—	—	3,22
Pt	27,32	27,25	26,99	27,18.

Das salzsaure Salz, $C_8H_9NO_2$, $HCl + H_2O$, aus dem Platindoppelsalz auf die bei der Gewinnung der Säure beschriebene Weise erhalten, bildet mikrokrystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche, aber luftbeständige Nädelchen.

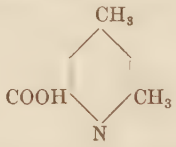
0,1174 g lufttrockene Substanz gaben 0,0832 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{10}NO_2Cl + 1\,H_2O$	Gefunden
Cl	17,27	17,50.

Die Metallsalze der Säure sind sämmtlich sehr leicht löslich; die neutrale Lösung derselben giebt mit keinem Salze der Schwermetalle einen Niederschlag, dagegen mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung.

Die vorstehend behandelte Lutidinmonocarbonsäure aus $\alpha\gamma\alpha'$-Trimethylpyridin konnte entweder $\alpha\alpha'$-Dimethylisonicotinsäure oder $\alpha\gamma$-Dimethylpicolinsäure sein. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das der Säure zu Grunde liegende Lutidin untersucht, dasselbe mufste im ersten Falle das $\alpha\alpha'$-, im letzteren das $\alpha\gamma$-Dimethylpyridin darstellen.

Zu diesem Zweck wurde, da es schwierig gewesen wäre von der reinen Säure auszugehen, dies aber auch nicht erforderlich war, das reine Platindoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Kalk eingedampft und destillirt. Von der übergegangenen Base konnte allerdings wegen der geringen Menge eine Siedepunktsbestimmung nicht ausgeführt werden. Es wurden daher das Quecksilberdoppelsalz und das Pikrat dargestellt. Das erstere krystallisirte in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 129°, das letztere bildete feine Nadeln, die bei 177 bis 179° schmolzen, — Eigenschaften, welche es nach den von Hantzsch*), sowie Ladenburg und Roth**) angegebenen Daten als identisch mit dem *αγ-Lutidin* erscheinen lassen. Für *αα'*-Lutidin wären die betreffenden Schmelzpunkte 186° resp. 161°. Es ist hiermit erwiesen, dafs in dieser Dimethylpyridinmonocarbonsäure der Carboxylgruppe die *α*-Stellung zum Stickstoff zukommen mufs; sie ist *αγ-Dimethylpicolinsäure* :



Wennschon hiernach also beim Collidin das in der *α*-Stellung befindliche Methyl zuerst in Carboxyl verwandelt wird, so konnte vielleicht doch bei solchen analog constituirten Pyridinbasen, welche in der *γ*-Stellung ein höher moleculares, besonders ein ungesättigtes Alkoholradical enthielten, die Oxydation an dieser Stelle beginnen und so zur isomeren *αα'*-Dimethylisonicotinsäure führen. Zu einem derartigen Versuch hätte sich gewifs am besten das Benzylidencollidin

$$\begin{matrix} CH_3 & & \alpha \\ C_5H_3N\ CH{=}CH\text{-}C_6H_5 & & \gamma \\ CH_3 & & \alpha' \end{matrix}$$

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2909.

) Daselbst **18, 1593.

geeignet, welches aus seiner von Epstein *) dargestellten Dicarbonsäure zu gewinnen gewesen wäre. Man erhält auch aus dieser Säure, aber nur wenn man von absolut reiner Substanz ausgeht, durch Destillation für sich oder mit Aetzkalk eine Base, welche ein krystallisirendes salzsaures Salz und ein Platindoppelsalz liefert, in reinem Zustand ebenfalls krystallisirt und bei 124 bis 125° schmilzt. Die Ausbeute ist jedoch überaus schlecht, so dafs von einer weiteren Verarbeitung abgesehen werden mufste.

Bei einem zweiten Versuch wurde vom Dihydroisopropyllutidindicarbonsäureäther :

$$C_5H_2N\begin{matrix}(C_3H_7)_1 & \gamma\\ (CH_3)_2 & \alpha\alpha'\\ (COOC_2H_5)_2\end{matrix}$$

ausgegangen. Schon Engelmann **) hatte gefunden, dafs sich dieser Aether vor seinen Verwandten dadurch auszeichnet, dafs durch salpetrige Säure nicht nur die beiden Hydrowasserstoffatome, sondern auch das Isopropylradical vollständig oxydirt wird, so dafs ein Lutidindicarbonsäureäther resultirt.

War somit die leichte Oxydationsfähigkeit dieses in γ-Stellung befindlichen Alkyles erwiesen, so konnte vielleicht doch zuerst durch ein gelinder wirkendes Oxydationsmittel ein Isopropyllutidin und aus diesem die gesuchte Monocarbonsäure erhalten werden. Da, wie Hantzsch gezeigt hat, der Dihydrocollidindicarbonsäureäther schon beim Erwärmen mit Schwefel unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Collidindicarbonsäureäther übergeht, und sogar durch Salzsäuregas unter gewissen Umständen seine beiden Hydrowasserstoffatome abstöfst, wurden diese und ähnliche Reactionen auch mit dem Dihydroisopropyllutidindicarbonsäureäther unternommen. Indefs ergaben die Versuche, diese partielle Oxydation durch

*) Ann. Chem. **231**, 1.

) Daselbst **231, 49.

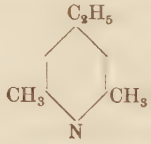
Schwefel, dann durch Brom und Jod herbeizuführen, negative Resultate. Nach anhaltendem Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Hydroäthers geht auf Zusatz von Wasser in die saure wässerige Schicht allerdings auch ein basischer Körper über, der, durch Kali ausgeschieden, aus Aether in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 72° krystallisirt. Indefs wurde die schon hieraus sich ergebende Vermuthung, dafs auch hier *Lutidindicarbonsäureäther* sich gebildet habe, durch die Analyse zur Gewifsheit.

0,1640 g lufttrockener Substanz gaben 0,3711 CO_2 und 0,0106 H_2O.

	Berechnet für $C_5HN(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$	Gefunden
C	62,15	61,71
H	6,77	7,17.

Es war also durch die Einwirkung von Salzsäure dasselbe Product wie durch eigentliche Oxydation entstanden und auch hier das in γ-Stellung befindliche Alkyl zugleich mit den zwei Wasserstoffatomen verloren gegangen.

Nach all diesen erfolglosen Versuchen wurde schliefslich die Oxydation der dem Collidin nächsthöhern homologen Base, des Parvolins von folgender Constitution :



vorgenommen, welches nach Engelmann's Angaben*), nur mit der schon bei Gewinnung des Collidins erwähnten Abweichung, dargestellt wurde. Die bei 182° siedende Base wurde in Wasser so gut als möglich gelöst und in gleicher Weise wie das Collidin oxydirt; nur wurde in Erwartung, dafs bei der Bildung einer Monocarbonsäure das Aethyl in Carboxyl verwandelt werden würde, eine entsprechend gröfsere

*) Ann. Chem. a. a. O.

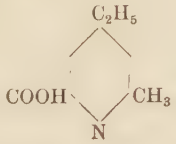
Menge von Kaliumpermanganat (auf 1 Mol. Parvolin 4 Mol. $KMnO_4$) angewendet. Nach den mit der früher charakterisirten Säure gemachten Erfahrungen wurde auch hier die betreffende Monocarbonsäure durch ihr Platindoppelsalz gefafst und auch hierbei genau wie bei der vorher behandelten Säure verfahren. Aus der nach obigen Angaben bereiteten alkoholischen salzsäurehaltigen Lösung der Monocarbonsäure fällt durch alkoholisches Platinchlorid zuerst ein feiner gelber Niederschlag, der im Wesentlichen aus Dicarbonsäure besteht. Das Filtrat mufs im Vacuum stark eingedunstet werden, ehe die Bildung schöner rother Krystalle eines *Platindoppelsalzes* eintritt. Mit absolutem Alkohol geschlemmt, um etwa anhaftende Di- und Tricarbonsäure zu entfernen, und mit Alkohol gewaschen, in welchem es, einmal gefallen, sich kaum mehr löst, nimmt es weder an der Luft, noch beim Erhitzen auf 120° merklich an Gewicht ab, obgleich die schön rothen Prismen dabei ihre Farbe in Orange ändern. Es schmilzt bei 194 bis 195° unter Gasentwicklung und ist zufolge der Analyse das

Platindoppelsalz einer *Methyläthylpyridincarbonsäure.*

0,1438 g lufttrockener Substanz gaben 0,1532 CO_2, 0,0414 H_2O und 0,0377 Pt.

	Berechnet für $(C_5H_2NC_2H_5CH_3COOH, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	29,21	29,05
H	3,24	3,19
Pt	26,29	26,21.

Die Säure mufs nach ihrer Entstehung aus Parvolin nothwendig folgende Constitution besitzen :



Es ist somit nachgewiesen, dafs trotz der in γ-Stellung

befindlichen längeren Seitenkette das Methyl in α-Stellung zuerst oxydirt worden ist.

Von der Isolirung der Säure selbst wurde nach den früher gemachten Erfahrungen abgesehen.

II. Dicarbonsäuren aus symmetrischen Trialkylpyridinen und Constitution derselben.

Behandelt man Collidin mit der zur Bildung einer Dicarbonsäure nöthigen Menge von Kaliumpermanganat unter Erwärmen und versetzt man das Filtrat vom Braunstein nach ziemlich starkem Eindampfen vorsichtig mit Salzsäure, so fällt ein äufserst feinpulveriger Niederschlag, der sich bei längerem Stehen vermehrt und gut absetzt. Derselbe besteht im Wesentlichen aus der gesuchten

Picolindicarbonsäure.

Zu ihrer Reinigung löst man in möglichst wenig Ammoniak, filtrirt, kocht und läfst in die heifse Lösung Salzsäure eintropfen, bis der sich zeigende gelbliche, bei späteren Umkrystallisationen stets weifser werdende körnige Niederschlag beim Umrühren nicht wieder verschwindet. Dieses Verfahren ist so oft zu wiederholen, bis der bei 274° liegende Schmelzpunkt constant bleibt.

Die so erhaltene Picolindicarbonsäure bildet ein glänzend weifses krystallinisches Pulver, welches aus sehr kleinen schmalen Rauten, etwa von der Form der Magnetnadeln in Boussolen besteht. Sie schmilzt bei 274° unter Zersetzung und Kohlensäureentwickelung, ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem schwer löslich, leichter in Ammoniak und Salzsäure. An der Luft werden die Krystalle matt; die Säure bindet zwar kein Krystallwasser, hält aber ganz geringe Mengen von Wasser selbst beim Erhitzen bis auf 180° hartnäckig zurück. Daher ergaben die mit lufttrockener Substanz ausgeführten Analysen nicht ganz scharfe Resultate.

I. 0,1147 g lufttr. Subst. gaben 0,2215 CO_2 und 0,0472 H_2O.
II. 0,1225 g „ „ „ 0,2366 „ „ 0,0499 „

	Berechnet für $C_5H_2N\langle^{CH_3}_{(COOH)_2}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	53,04	52,65	52,67
H	3,86	4,57	4,53.

Eine sehr scharf stimmende Analyse wird am entsprechenden Orte später nachgetragen werden.

Mit Salzsäure gefällt hält sie auch von dieser stets geringe Mengen zurück. Mit Quecksilberoxyd-, Quecksilberoxydul-, Blei- und Zinnsalzen entstehen weifse flockige oder körnige Niederschläge; das Zinnsalz ist im Ueberschufs des Metallsalzes löslich. Das Bleisalz wird nach längerem Stehen krystallinisch, das Silbersalz färbt sich am Lichte roth. Mit Eisenoxydulsalzen entsteht eine gelbrothe Färbung; mit Eisenoxydsalzen eine braunrothe gallertartige Fällung. Untersucht wurden Baryum-, Calcium- und Kupfersalze.

Ein *Baryumsalz*, $C_8H_5BaNO_4 + 2H_2O$, wird erhalten, wenn man die Säure in Barytwasser löst und den Ueberschufs des letzteren durch Kohlensäure ausfällt. Beim raschen Eindampfen überzieht sich das Filtrat mit einem Häutchen und läfst schliefslich eine amorphe weifse Masse zurück.

Dieses amorphe Baryumsalz, welches durch nochmaliges Lösen in heifsem Wasser von Spuren von Baryumcarbonat getrennt werden kann, ist sehr hygroscopisch und bindet 2 Mol. Krystallwasser, die es bei Erhitzen auf 160° abgiebt.

I. 0,2341 g lufttr. Subst. gaben beim Erhitzen auf 160° 0,0233 H_2O ab.
II. 0,2341 g lufttr. Subst. gaben 0,1545 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_8H_5BaNO_4 + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	10,22	9,95
Ba	38,92	38,82.

Bei sehr langsamem Auskrystallisiren erhält man ein Baryumsalz in Form mikroscopisch feiner Nädelchen.

Das *Calciumsalz* besitzt je nach den Umständen einen wechselnden Wassergehalt und damit verbunden verschiedenen Habitus. Kocht man die Säure mit Calciumcarbonat und verfährt im Uebrigen wie beim Baryumsalz angegeben, so erhält man auch hier ein *amorphes Calciumsalz*, $C_8H_5CaNO_4 + 6H_2O$. Dasselbe verliert beim Erhitzen auf 130° 4 Mol. Krystallwasser und zieht dieselben sehr leicht wieder an, enthält aber, obgleich sein Gewicht bei mäfsig gesteigerter Temperatur constant bleibt, noch zwei weitere Molecule Krystallwasser.

0,1786 g lufttr. Subst. verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0388 H_2O.

0,1786 g „ „ gaben 0,0304 CaO.

	Berechnet für $C_8H_5CaNO_4 + 6H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	22,01	21,73
Ca	12,23	12,16.

Das *krystallisirte Calciumsalz* kann in zwei Modificationen erhalten werden; jedoch wird auf diese erst später eingegangen werden.

Kupfersalz. — Aus der noch schwach sauer reagirenden Lösung der Säure in Ammoniak fällt nach Zusatz von Kupferacetat in sehr geringem Ueberschufs beim Reiben mit dem Glasstab, oder auch bei ruhigem Stehenlassen nach einiger Zeit ein bläulich-grüner, in Wasser kaum löslicher, aus kleinen warzenförmigen Krystallen bestehender Niederschlag. Dieses Kupfersalz ist so hygroscopisch, dafs eine Wasserbestimmung direct nicht ausführbar war. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab einen Wassergehalt von $3^1/_2$ Moleculen.

0,1511 g lufttr. Subst. gaben 0,1708 CO_2, 0,0543 H_2O und 0,0389 CuO.

	Berechnet für $C_8H_5CuNO_4 + 3^1/_2 H_2O$	Gefunden
C	31,4	30,83
H	3,98	3,98
Cu	20,76	20,56.

Durch Spuren eines Ueberschusses von Ammoniak, aber auch von viel Kupferacetat, entsteht ein etwas flockiger, beziehentlich amorpher und mifsfarbiger Niederschlag, welch' letzterer zur Weiterverarbeitung nicht geeignet ist. Die Analyse des im ersten Falle entstehenden basischen Salzes folgt später.

Die Constitutionsbestimmung dieser Säure konnte mit der Erforschung der aus dem symmetrischen *Parvolin* zu erhaltenden *Dicarbonsäure* und dem Vergleich beider verbunden werden. Auch hier konnten a priori zwei Dicarbonsäuren gebildet werden, die γ-Aethyldipicolinsäure oder die α-Methyllutidinsäure. Für den Fall, dafs diese letztere entstünde, konnte die Dicarbonsäure aus Collidin entweder mit ihr identisch, also im Sinne derselben Formel zusammengesetzt sein, oder verschieden sich verhalten und dann nur die γ-Methyldipicolinsäure repräsentiren.

Die Oxydation des Parvolins, die Abscheidung und Reinigung der Dicarbonsäure geschah genau in derselben Weise wie bei der Säure aus Collidin. Es konnte alsdann die Identität beider Säuren in allen Punkten scharf nachgewiesen werden. Auch diese Säure, aus ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure gefällt, schmilzt unter Schwärzung und Kohlensäureentwickelung bei 274°, zeigt in ihren kleinen Kryställchen genau dieselben charakteristischen magnetnadelähnlichen Formen und giebt in neutraler Lösung mit sämmtlichen Metallsalzen dieselben Reactionen.

Auch hier ergab die Analyse anfangs zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Wasserstoff; erst beim Erhitzen auf 180° zeigte die bis dahin unverändert gebliebene Säure eine geringe Gewichtsabnahme, die wohl auf eine Spur hartnäckig zurückgehaltenen Wassers zurückzuführen ist.

Alsdann ergab auch die Analyse genau die auf eine Picolindicarbonsäure stimmenden Zahlen.

I. 0,1439 g lufttr. Subst. gaben 0,2765 CO_2 und 0,0565 H_2O.

II. 0,1248 g „ „ „ 0,2399 „ „ 0,0512 „

III. 0,1172 g auf 180° erhitzter Subst. gaben 0,2272 CO_2 und 0,0436 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4$	Gefunden		
		für lufttr. Subst.		auf 180° erhitzt
		I.	II.	III.
C	53,04	52,39	52,42	52,87
H	3,86	4,36	4,55	4,13.

Auch die genauere Untersuchung einiger Salze und der Vergleich mit den entsprechenden Salzen der aus Collidin erhaltenen Säure ergab die Identität beider.

Das *Baryumsalz*, auf dieselbe Art wie das der letzteren erhalten, gleicht diesem in jeder Weise; auch hier wird die krystallisirte Modification neben der bei raschem Eindampfen entstehenden amorphen beobachtet. Letztere besitzt die erwartete Zusammensetzung $C_8H_5BaNO_4 + 2H_2O$.

0,1253 g lufttr. Subst. verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0126 H_2O.

0,1253 g „ „ gaben 0,0699 $BaCO_3$.

	Berechnet für $C_8H_5BaNO_4 + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	10,22	10,05
Ba	38,92	38,78.

Auch die drei Modificationen des *Calciumsalzes* wurden hier beobachtet: eine amorphe, eine in feinen Nadeln krystallisirende und eine in derben Prismen erscheinende. Erstere enthielt ebenfalls 6 Mol. Wasser, von denen bei 130° nur 4 Mol. ausgetrieben wurden.

0,1427 g lufttr. Subst. verloren bei 130° 0,0308 H_2O.

0,1427 g „ „ gaben 0,0243 CaO.

	Berechnet für $C_8H_5CaNO_4 + 6H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	22,01	21,58
Ca	12,23	12,14.

Das in derben Prismen krystallisirende Salz entsprach der Formel $C_8H_5CaNO_4 + 4H_2O$. Die 4 Mol. Krystallwasser wurden bei 130° abgegeben.

0,1121 g lufttr. Subst. gaben beim Erhitzen auf 130° 0,0272 H_2O ab.
0,1121 g „ „ „ 0,0215 CaO.

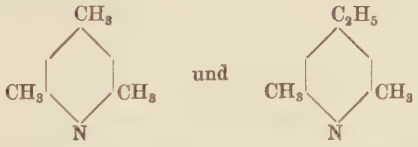
	Berechnet für $C_8H_5CaNO_4 + 4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	24,74	24,28
Ca	13,74	13,68.

Das *Kupfersalz* zeigte nur insofern eine kleine Abweichung, als die Analyse einen Wassergehalt von 4 Mol. ergab; in allem Uebrigen war es von dem der Säure aus Collidin nicht zu unterscheiden. Auf die Differenz im Wassergehalt von $^1/_2$ Mol. ist sicherlich nicht viel Gewicht zu legen.

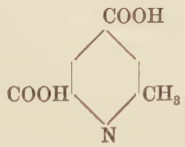
0,1468 g lufttr. Subst. gaben 0,1621 CO_2 und 0,0565 H_2O.

	Berechnet für $C_8H_5CuNO_4 + 4H_2O$	Gefunden
C	30,51	30,12
H	4,13	4,28.

Durch die im Vorstehenden bewiesene Identität der aus zwei verschiedenen Basen erhaltenen Dicarbonsäuren ist die Constitution derselben bestimmt. Wenn aus symmetrischem Collidin und Parvolin :



dieselbe Dicarbonsäure entsteht, so ist sie nothwendigerweise im Sinne folgender Formel :



α-Methyllutidinsäure.

Bemerkenswerth erscheint aufserdem das Verhalten der betreffenden Basen bei der Oxydation. Während bei beiden zuerst das α-Methyl in Carboxyl verwandelt wird, so dafs verschiedene Monocarbonsäuren entstehen, wird in zweiter

Linie das in γ-Stellung befindliche Radical angegriffen, so dafs identische Dicarbonsäuren resultiren. Obgleich also gerade das Verhalten des Parvolins in der ersten Phase dafür zu sprechen schien, dafs stets die in α-Stellung befindlichen Radicale zuerst oxydirt würden, so tritt im Gegentheil nach diesen Beispielen, unabhängig von der Natur der Alkoholradicale, bei *der Oxydation von $\alpha\gamma\alpha'$-Trialkylpyridinbasen zwar das erste Carboxyl in der α-, das zweite aber in der γ-Stellung ein,* so dafs das andere in α'-Stellung befindliche Alkyl am längsten geschützt bleibt.

Vorliegende Untersuchung bezweckte aufserdem, wie oben bereits angedeutet, die Aufklärung der

Constitution der sogenannten Uvitoninsäure,

welche von Böttinger durch Condensation von Brenztraubensäure mit alkoholischem Ammoniak erhalten worden und nach ihm ihrer Bildung zufolge entweder als γ-Methyldipicolinsäure, oder als α-Methyllutidinsäure aufzufassen ist.

Nach den im Vorliegenden bekannt gewordenen Thatsachen war die Entscheidung leicht möglich. Im Falle der Identität mit der letzt besprochenen Säure war die Uvitoninsäure ebenfalls α-Methyllutidinsäure, im Falle der Verschiedenheit konnte sie nur γ-Methyldipicolinsäure sein.

Bei Vergleichung der Eigenschaften der ersteren mit den Angaben Böttinger's über seine Uvitoninsäure traten nun zwar viele Aehnlichkeiten, aber auch manche Verschiedenheiten hervor. Nach Böttinger's Angaben krystallisirt die Säure in unregelmäfsigen, sechsseitigen Blättchen, die bei 282° unter Zersetzung schmolzen *). Andererseits wird auch angegeben, dafs sie sich bei 274° in Picolinmonocarbonsäure und Kohlensäure spalte **) und an einem dritten Orte, dafs dies beim

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2032, 2048, Fufsnote.

) Daselbst **14, 67.

Schmelzen geschehe *); ein Verhalten, das in der That eine Aehnlichkeit mit der bereits abgehandelten Säure involvirte.

Böttinger beschreibt nur das Blei- und Silbersalz seiner Säure; von charakteristischen Reactionen wird nur die gelbrothe Färbung mit Eisenoxydulsulfat angegeben. Nicht unerhebliche Differenzen zeigen sich indefs nach Böttinger's Analysen in der Zusammensetzung, besonders im Wassergehalte der Salze. Dieselben sollen unter anderem nach Austreiben des Krystallwassers stets noch ein Molecul desselben binden, so dafs sie eigentlich Derivate der Säure $C_8H_9NO_5$ darstellten.

Es erschien daher als das Beste, die Uvitoninsäure mit der α-Methyllutidinsäure direct zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde die Uvitoninsäure nach dem von Böttinger angegebenen Verfahren **) dargestellt und wie früher angegeben umkrystallisirt. Sie zeigte hierauf unter dem Mikroscop fast stets genau dieselben magnetnadelähnlichen Krystalle wie α-Methyllutidinsäure, nur ein einziges Mal, als die anfangs nicht rein weifse, sondern gelblich-braune Uvitoninsäure durch Kochen mit Thierkohle in wässeriger Lösung gereinigt worden war, konnten die Krystalle beiläufig als sechsseitige Blättchen angesehen werden, bei wiederholtem Umkrystallisiren resultirten jedoch immer wieder die erwähnten Formen. Sie schmolz ebenfalls unter Schwärzung und Zersetzung bei 274°, nicht bei 282°. Auch die Reactionen mit Metallsalzen und die Zusammensetzung der Salze waren dieselben, wie ich sie für meine Säure fand.

Die amorphe Modification des *Baryumsalzes* entsprach wieder der Formel $C_8H_5BaNO_4 + 2H_2O$.

0,1571 g lufttr. Subst. verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0156 H_2O.
0,1571 g „ „ gaben 0,0875 $BaCO_3$.

*) Ann. Chem. **208**, 140.
) Daselbst **188, 329.

	Berechnet für $C_8H_5BaNO_4 + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	10,22	9,93
Ba	38,92	38,73.

Das Calciumsalz erschien ebenfalls wieder in den schon erwähnten drei Modificationen. Von diesen wurden zum Vergleich die grofsen Prismen analysirt; in vollständiger Uebereinstimmung mit dem früher untersuchten Salze enthielten sie 4 Mol. Krystallwasser.

0,1303 g lufttr. Subst. gaben beim Erhitzen auf 130° 0,0323 H_2O ab.
0,1303 g „ „ „ 0,0247 CaO.

	Berechnet für $C_8H_5CaNO_4 + 4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	24,74	24,77
Na	13,74	13,53.

Der von Böttinger für diese Modification angegebene Wassergehalt von 6 Mol. konnte nicht nachgewiesen werden; auch zeigten diese Krystalle durchaus homogene Structur, eine Zusammensetzung derselben aus einzelnen Nadeln konnte nicht beobachtet werden.

Auch das *normale Kupfersalz* enthielt 4 Mol. Krystallwasser, gleich dem Salz der Säure aus Parvolin.

0,1078 g lufttr. Subst. gaben 0,1209 CO_2, 0,0416 H_2O und 0,0272 CuO.

	Berechnet für $C_8H_5CuNO_4 + 4H_2O$	Gefunden
C	30,51	30,60
H	4,13	4,28
Cu	20,13	20,17.

Aufserdem wurde noch gelegentlich ein basisches Kupfersalz analysirt, welches, ebenfalls schon früher beobachtet, entsteht, wenn man zu der durch einen geringen Ueberschufs von Ammoniak alkalisch gemachten Lösung der Säure Kupferacetat in ganz geringem Ueberschufs hinzugiebt. Dasselbe entspricht der Formel:

$$\left[CH_3C_5H_3N\begin{matrix}COO\\COOCuOH\end{matrix}\right]_2Cu + 9H_2O.$$

0,1106 g lufttr. Subst. gaben 0,1040 CO_2, 0,0417 H_2O und 0,0352 CuO.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}Cu_3N_2O_{10} + 9H_2O$	Gefunden
C	25,79	25,63
H	4,03	4,19
Cu	25,35	25,41.

Mit diesen Thatsachen ist also die Identität der Uvitoninsäure mit der Dicarbonsäure aus symmetrischem Collidin und Parvolin sicher erwiesen, dieselbe ist ebenfalls *α-Methylluditinsäure,* so dafs ihre Bildungsgleichung aus Brenztraubensäure und Ammoniak dementsprechend umzuformen ist.

Im Verlaufe meiner Arbeit erschien zu Anfang dieses Jahres eine Abhandlung von O. Lange : „Ueber α- und γ-Picolin" *), welche durch genaue Charakterisirung der betreffenden Basen die Mittel bot, die Constitution der Uvitoninsäure, wie der betreffenden Dicarbonsäuren überhaupt, auf dieselbe einfache Art zu bestimmen, wie dies für die Monocarbonsäuren bereits geschehen konnte, nämlich durch Untersuchung des aus derselben erhältlichen Picolins.

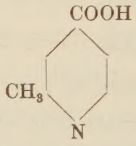
Das auf die übliche Weise aus Uvitoninsäure gewonnene Picolin, welches bereits auch Böttinger in geringer Menge erhalten hatte, reichte zwar zur genauen Siedepunktsbestimmung nicht aus; indefs erwies es sich durch das Verhalten seiner Salze, wie zu erwarten, unzweifelhaft als α-Picolin.

Das Quecksilberdoppelsalz schied sich beim Umkrystallisiren aus schwach salzsaurer Lösung in derben Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 154 bis 155° aus, das in Nadeln krystallisirende Pikrat schmolz bei 165°, das leicht lösliche, erst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum krystallisirende Platindoppelsalz bei 178°; Eigenschaften, die sämmtlich nach Lange als für α-Picolin charakteristisch erkannt worden sind.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3436.

Es mag noch hinzugefügt werden, dafs die von Böttinger aus der Uvitoninsäure, also α-Methyllutidinsäure, durch Kohlensäureabspaltung erhaltene *Picolincarbonsäure* *) hiernach natürlich die Zusammensetzung einer *α-Methylisonicotinsäure :*



besitzen mufs.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.